

PRODUCTION OF URETHANE FOAM

Patent number: JP7090102
Publication date: 1995-04-04
Inventor: NODA ISAO; ANDO EIJI; SHOJI HIROAKI
Applicant: NIPPON UNICAR CO LTD
Classification:
- **international:** C08J9/02; C08G18/00; C08G18/00; C08G101/00;
C08L75/04
- **european:**
Application number: JP19930267697 19930922
Priority number(s): JP19930267697 19930922

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7090102

PURPOSE: To produce a urethane foam exhibiting stable foaming and free from cracks by using a specific nonhydrolyzable linear siloxane-polyoxyalkylene block copolymer as the foam stabilizer.
CONSTITUTION: A surfactant comprising a nonhydrolyzable linear siloxane- polyoxyalkylene (A-B)_n block copolymer of the formula (wherein R is a monovalent hydrocarbon group having no aliph. unsatd. bond; n is 2-4; a>=6; b>=4; c>=2; and Y is a divalent org. group) is used as the foam stabilizer for producing a urethane foam. In the block copolymer, the average mol.wt. of block A is about 400-10,000; that of block B is about 200-10,000; and block B contains, on average, about 50-80wt% ethylene oxide units. The copolymer comprises about 10-95wt.% blocks A and about 90-5wt.% blocks B and has an average mol.-wt. of about 1,200 or higher.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-90102

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/02	C F F	9268-4F		
C 08 G 18/00	NGN			
// (C 08 G 18/00 101:00)				
C 08 L 75:04				

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全9頁)

(21)出願番号 特願平5-267697

(22)出願日 平成5年(1993)9月22日

(71)出願人 000230331 日本ユニカ一株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
(72)発明者 野田 功 神奈川県横須賀市桜ヶ丘2-9-11
(72)発明者 安藤 英治 横浜市緑区鶴志田町533グリーンヒル鶴志 田東3-205
(72)発明者 庄司 博昭 神奈川県横浜市港南区最戸1丁目17-1-403

(54)【発明の名称】ウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、ウレタンフォームの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の構成は、非加水分解性の線状シロキサン-ポリオキシアルキレン (AB)_n ブロック共重合体からなる界面活性剤をウレタンフォームの気泡安定剤で用いることを特徴とするウレタンフォームの製造方法である。

【効果】 本発明の特定化学構造の界面活性剤をウレタンフォームの気泡安定剤で用いることを特徴とするウレタンフォームの製造方法は、超泡力や細い泡の保持力などに優れ、フォーム状態が安定し、収縮、クラックの発生などがなく、気泡安定効果にバラツキがなく、従来品より優れている。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平7-90102

1

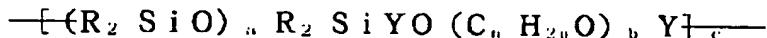
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

*

*【化1】

2



(式中、Rは脂肪族不飽和を含まない1価の炭化水素基を表し、nは2ないし4の整数であり、aは少なくとも6の整数であり、bは少なくとも4の整数であり、cは少なくとも2の整数であり、Yは炭素-珪素結合によって隣接珪素原子にそして酸素原子によってポリオキシアルキレンブロックに結合している2価の有機基を表し、各シロキサンブロックの平均分子量は約400ないし10,000であり、各ポリオキシアルキレンの平均分子量は200ないし約10,000であり、ポリオキシアルキレンブロックはエチレンオキシドを平均して約50ないし約80重量%含み、シロキサンブロックは共重合体の約10ないし95重量%を構成し、ポリオキシアルキレンブロックは共重合体の約90ないし5重量%を構成し、そしてブロック共重合体は少なくとも約1,200の平均分子量を有する)を有する非加水分解性の線状シロキサン-ポリオキシアルキレン(AB)_nブロック共重合体からなる界面活性剤をウレタンフォームの気泡安定剤で用いることを特徴とするウレタンフォームの製造方法。

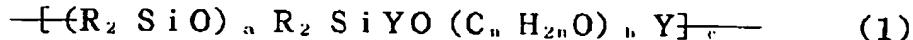
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ウレタンフォームの製造方法に関し、更に詳しくは、本発明は特定化学構造の界面活性剤をウレタンフォームの気泡安定剤で用いることを特徴とするウレタンフォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ウレタンフォームには、使用目的によって硬質系、半硬質系、軟質系、インテグラルフォーム、発泡ポリウレタンエラストマー等様々な種類があるが、通常は、いずれもイソシアネート、水酸基など活性水素原子を有する化合物、例えばポリオール、触媒、気泡安定剤を主成分とし、重合反応によるポリマー生成と共に発泡を行わせて得られるものである。ウレタンフォームの製造において、気泡安定剤を除いた原料は相互に複雑な化学反応に関して、主としてポリマー構造を支配するが、気泡安定剤は物理的現象に関与してセル構造を支配するといわれている。物理的現象とは静的・動的表面張力、表面粘弹性などによる界面活性効果に関するもので※



(式中、Rは脂肪族不飽和を含まない1価の炭化水素基を表し、nは2ないし4の整数であり、aは少なくとも6の整数であり、bは少なくとも4の整数であり、cは少なくとも2の整数であり、Yは炭素-珪素結合によって隣接珪素原子にそして酸素原子によってポリオキシアルキレンブロックに結合している2価の有機基を表し、

50

※ある。気泡安定剤として一般的に用いられるものは、ポリエーテルとポリシロキサンのブロック共重合体である。この共重合体の化学構造としては、ポリエーテルとポリシロキサンがお互いの分子の片末端で結合した線状タイプのものおよび側鎖に結合した分岐状タイプのものや、ポリエーテルとポリシロキサンの結合部分がS1-O-Cの加水分解タイプのものとS1-Cの非加水分解タイプのものなど様々である。特に新しい構造として、特公昭52-24078、特公昭54-1840では線状タイプで繰返し構造のものが提案されており、特公昭57-14797では、さらに非加水分解タイプのものが提案されており、これらは、従来の気泡安定剤に比べ、起泡力や細い泡の保持力などに優れるなどの有用性が注目されていた。

【0003】 しかしながら、上述の従来の技術においては、フォーム状態が安定しないとか、収縮、クラックの発生などその気泡安定効果にバラツキがあり、より性能の安定した気泡安定剤が求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような事情に鑑み、従来の気泡安定剤をさらに改良した、起泡力や細い泡の保持力などに優れ、フォーム状態が安定し、収縮、クラックの発生などなく、気泡安定効果にバラツキがなく、より性能の安定した気泡安定剤を用いることを特徴とするウレタンフォームの製造方法を提供することを課題とする。

【0005】

【問題を解決するための手段とその作用】 本発明者等は、ウレタンフォームの製造時の気泡安定剤成分として有効なシリコーン化合物とその他成分を見出すため、数多くの化学構造のシリコーン化合物およびその他成分ならびにこれらの組合せについて実験を行い、特定化学構造の界面活性剤をウレタンフォームの気泡安定剤で用いることが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

【0006】 すなわち本発明は、一般式

【化2】

各シロキサンブロックの平均分子量は約400ないし10,000であり、各ポリオキシアルキレンの平均分子量は200ないし約10,000であり、ポリオキシアルキレンブロックはエチレンオキシドを平均して約50ないし約80重量%含み、シロキサンブロックは共重合体の約10ないし95重量%を構成し、ポリオキシアル

キレンブロックは共重合体の約90ないし5重量%を構成し、そしてブロック共重合体は少なくとも約1, 200の平均分子量を有する)を有する非加水分解性の線状シロキサン-ポリオキシアルキレン(A B) nブロック共重合体からなる界面活性剤をウレタンフォームの気泡安定剤で用いることを特徴とするウレタンフォームの製造方法である。

【0007】上記式におけるRの例としては、水素基、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、エイコシル基など)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基など)、アラルキル基(例えばベンジル基、フェニルエチル基など)、トリル基、キシリル基、シクロヘキシル基、ハロゲン化アルキル基(トリフロロプロピル基、クロロプロピル基など)などを挙げることができ、特に好ましくは、メチル基である。

【0008】基Yは一端が珪素原子に、他端が酸素原子に結合する2価の有機基、すなわち、隣接珪素原子には炭素-珪素結合によって結合し、そして隣接酸素原子を介してポリオキシアルキレンブロックに結合する2価の有機基であり、例えば次式: -R' -、-R' -CO-、-R' -NHCO-、-R' -NHCONH-R" -NHCO-または-R' -OOCNH-R" -NHC O-(式中、R' は2価のアルキレン基、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基などであり、R" は2価のアルキレン基、例えばR' に対して例示した基または2価のアリレン基、例えば-C₆H₄-、-C₆H₄-C₆H₄-、-C₆H₄-CH(CH₃)-C₆H₄-などであり、特に好ましくはフェニレン基を表す)で表される基である。

【0009】基Yの好適な例は以下のものである: -C₆H₄CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-(CH₂)₂CO-、-(CH₂)₃NHCO-、-(CH₂)₃NHCONH₆H₄NHCO-または-(CH₂)₃OOCNHC₆H₄NHCO-。最も好ましい基Yは2価のアルキレン基、特に-CH₂CH₂CH₂-または-CH₂CH(CH₃)CH₂-である。

【0010】上記線状ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体は、反応性末端基を有する単独又は2種以上のポリオキシアルキレン化合物と、該化合物の反応性末端基と反応する末端基を有する単独又は2種以上のポリジアルキルシロキサンとを反応させることにより製造することができる。

【0011】本発明において使用される線状ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体は、上記式(1)で表されるものであり、式中、R、Y、a、b、cおよびnならびに各ブロックおよび共重合体全体の分子量等は上で定義した範囲のものを表す。また、式 50

(1) 中のポリオキシアルキレンブロックはエチレンオキシドを平均して約50ないし約80重量%含まないと性能の安定した気泡安定剤が得られない。すなわち、エチレンオキシドがこれ以下であるとフォームが形成せず、エチレンオキシドがこれ以上であるとフォームに収縮、クラックが発生してしまい製品価値が著しく低下する。

【0012】本発明において用いるブロック共重合体は、単独又は水、各種有機溶剤(エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ベンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカノン、トルエン、キシレン等)に溶解して用いる。

【0013】また、本発明において用いる特定化学構造の界面活性剤は、更に必要に応じて低級アルコール、水、酸化防止剤、防腐剤、ポリアルキレングリコール、有機系界面活性剤、気泡安定剤として用いられている従来型のポリエーテルとポリシロキサンのブロック共重合体等を配合することができる。なお、これらは本発明の目的を損なわない質的、量的条件下で使用されなければならない。

【0014】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例に先立ち評価法を以下に示す。

半硬質ウレタンフォーム試験

ポリオール混合物100重量部、TDI(2, 4-トリレンジイソシアネート約80重量%及び2, 6-トリレンジイソシアネート約20重量%の混合物)22. 3重量部、TMBDA(N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン)0. 1重量部、ニッケルアセチルアセテート0. 2重量部、界面活性剤2. 0重量部の割合で容器に入れ、ターピン型攪拌機を用い室温で攪拌し、300mm×300mm×300mmの木製金型に注入して125℃で10分硬化させフォームを完成させる。尚、ここでポリオール混合物とは、分子量約3000及びヒドロキシル数約5.6を有するグリセロール出発のプロピレンオキシド付加物トリオール約80重量%及びアクリロニトリル約20重量%からなり且つヒドロキシル数約4.5を有するグラフト共重合体が55重量部、分子量約700及びヒドロキシル数約2.40を有するグリセロール出発のプロピレンオキシド付加物トリオールが20重量部、分子量約530及びヒドロキシル数約2.12を有するポリ-ε-カプロラクトンジオールが2.5重量部からなる。このとき、界面活性剤の種類を変えて、フォーム保持率およびフォーム密度を測定する。

軟質ウレタンフォーム試験

ポリエーテルポリオール100重量部、水5. 0重量部、TEDA-L33(東ソー製、トリエチレンジアミンの33%ジプロピレングリコール溶液)0. 3重量部、オクチル酸錫0. 13重量部、界面活性剤1. 2重

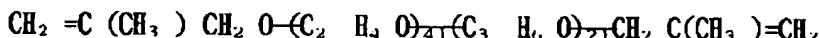
BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平7-90102

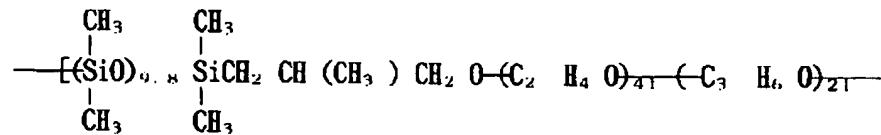
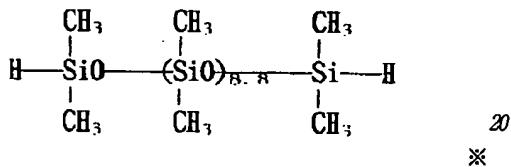
5

量部の割合で容器に入れ、ターピン型攪拌機を用い3500 rpmで40秒間予備混合した後、TDIを化学量論量(NCO index 100)加え、5秒間攪拌し、予め40℃に温調した400(W)×400(L)×100(H)mmのアルミニウム製金型に注入してフォーム化する。TDIを添加して約100秒後に、金型への充填を終了する。次いで170℃の熱風オーブンに該金型を8分間入れてキュアリングを行い、軟質ポリウレタンモールドフォームを得る。このとき、界面活性剤の種*



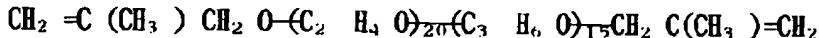
250g、トルエン350g、および白金含量が20ppmとなるようにクロル白金酸を入れた。この混合物に温度を80~100℃に維持するような速度でジヒドロポリジメチルシロキサン

【化4】



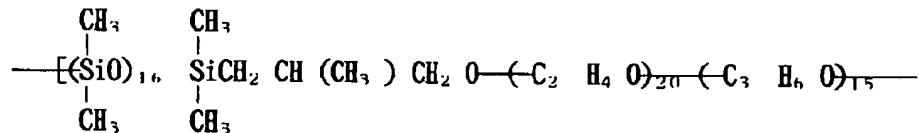
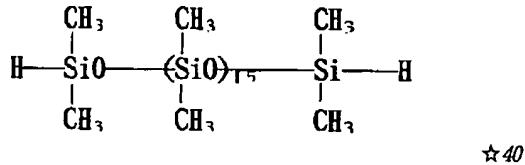
で表される分子量45000の線状ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体292gが得られた。

★ 【化6】



200g、ジヒドロポリジメチルシロキサン

【化7】



で表される分子量53000の線状ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体309gが得られた。

*類をえて、JIS-6401に従いフォーム物性を測定する。

【0015】線状ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体の合成例

合成例1

機械的攪拌機、凝縮機、温度計および窒素送入口を供えた1000mlの3つロフラスコ中に、ジメタアリルポリエーテル

【化3】

※57gを徐々に添加した。この反応の終了はS1Hに対するAgNO₃試験が負になることで判定した。次に反応混合物をNaHCO₃で中和し、濾過し、ロータリーエバポレーターにより50℃/1mmHgで溶媒を除去すると次式:

【化5】

★125g、トルエン350g、および白金含量が20ppmとなるように白金系付加触媒を用いて合成例1と同様の操作を行うと、次式:

【化8】

【0017】合成例3

ジメタアリルポリエーテル

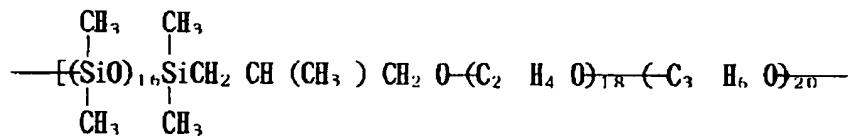
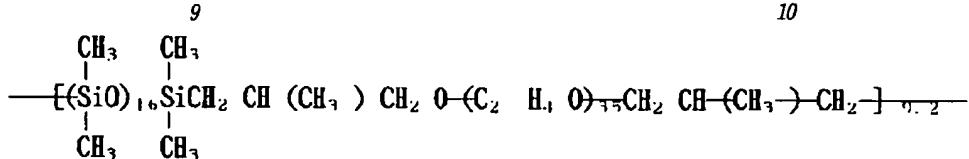
50 【化9】

BEST AVAILABLE COPY

(6)

特開平7-90102

10



で表される分子量59000の線状ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体290gが得られた。

*【0020】比較例用合成例1

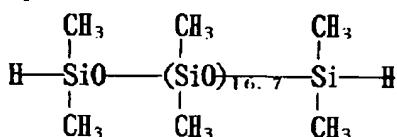
ジメタリアルボリエーテル

*【化19】

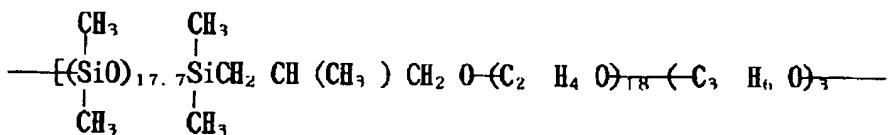


137g、ジヒドロポリジメチルシロキサン
【化20】

※163g、トルエン350g、および白金含量が20ppmとなるように白金系付加触媒を用いて合成例1と同様の操作を行うと、次式：



※

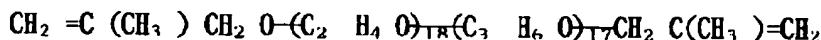


で表される分子量47000の線状ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体280gが得られた。

*【0021】比較例用合成例2

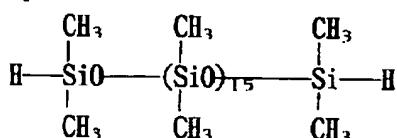
ジメタリアルボリエーテル

*【化22】



200g、ジヒドロポリジメチルシロキサン
【化23】

126g、トルエン350g、および白金含量が20ppmとなるように白金系付加触媒を用いて合成例1と同様の操作を行うと、次式：

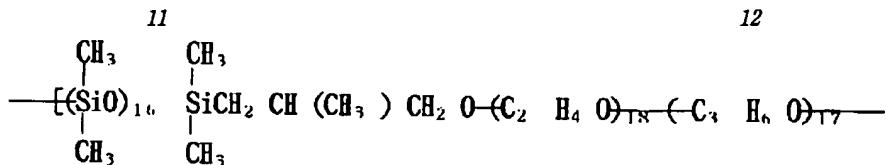


40
【化24】

BEST AVAILABLE COPY

(7)

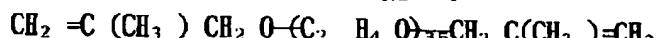
特開平7-90102



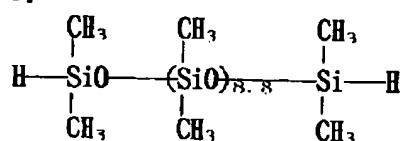
12



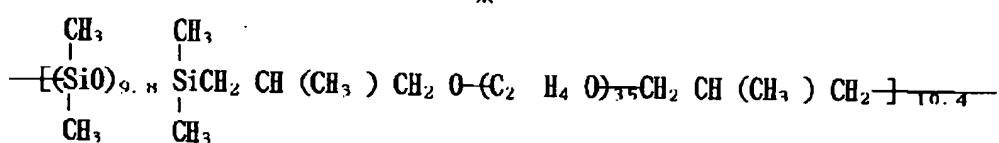
で表される分子量87000の線状ポリシロキサン-ボリオキシアルキレンブロック共重合体309gが得られた。
*【0022】比較例用合成例3
ジメタアリルポリエーテル
*10【化25】



100g、ジヒドロポリジメチルシロキサン
【化26】



※43g、トルエン350g、および白金含量が20ppmとなるように白金付加触媒を用いて合成例1と同様の操作を行うと、次式：
【化27】



で表される分子量27000の線状ポリシロキサン-ボリオキシアルキレンブロック共重合体134gが得られた。

【0023】実施例1～5、比較例1～3

合成例1～5、比較例用合成例1～3で得られた界面活性剤を用いて半硬質ウレタンフォーム試験を行った。結果を下記表-1に示す。

【表1】

(8)

特開平7-90102

13

14

表-1

実施例番号	1	2	3	4	5			
比較例番号						1	2	3
界面活性剤 (E O % * 9)	* 1 (80)	* 2 (50)	* 3 (70)	* 4 (74)	* 5 (67)	* 6 (82)	* 7 (45)	* 8 (100)
泡沫安定性 フォーム密度 (K g / m ³)	良好 2 0 8	良好 2 2 4	良好 1 9 2	良好 1 8 6	良好 2 0 8	良好 1 6 4	不良 2 4 0	良好 1 6 0
フォーム状態	良好	良好	良好	良好	良好	クラッセル ク発生	クラッセル ク発生	荒れ
総合評価	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良

* 1 : 合成例 1 で得られた化合物

* 2 : 合成例 2 で得られた化合物

* 3 : 合成例 3 で得られた化合物

* 4 : 合成例 4 で得られた化合物

* 5 : 合成例 5 で得られた化合物

* 6 : 比較例用合成例 1 で得られた化合物

* 7 : 比較例用合成例 2 で得られた化合物

* 8 : 比較例用合成例 3 で得られた化合物

* 9 : ポリオキシアルキレンブロックのエチレンオキシド含有量 (重量%)

表-1 から明らかなように本発明は、フォーム状態が安定し、クラックの発生などがなく、ウレタンフォームの製造方法として優れていることがわかる。

【0024】実施例6～10、比較例4～6

合成例 1～5、比較例用合成例 1～3 で得られた界面活性剤を用いて軟質ウレタンフォーム試験を行った。結果を下記表-2 に示す。

【表2】

(9)

特開平7-90102

15

16

表-2

実施例番号	6	7	8	9	10			
比較例番号						4	5	6
界面活性剤 (EO% * 18)	* 10 (60)	* 11 (50)	* 12 (70)	* 13 (74)	* 14 (67)	* 15 (82)	* 16 (45)	* 17 (100)
コア密度 (kg/m ³)	23.2	23.5	23.3	22.9	23.2	22.8	26.0	22.6
反発弹性 (%)	42	44	43	43	43	—	—	—
硬度 (kg/314cm ²)	12.4	11.8	11.3	11.0	12.0	—	—	—
圧縮永久歪 50%dry	5.7	5.3	6.4	5.0	5.5	—	—	—
wet	11.5	10.5	11.7	9.3	9.8	—	—	—
引裂強度 (kg/cm)	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	—	—	—
引張強度 (kg/cm)	1.1	1.0	1.1	0.9	1.0	—	—	—
伸長率 (%)	162	159	163	150	164	—	—	—
フォーム状態	良好	良好	良好	良好	良好	収縮 発生	セル 荒れ	収縮 発生
総合評価	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良

注) - は測定不能

* 10 : 合成例1で得られた化合物

* 11 : 合成例2で得られた化合物

* 12 : 合成例3で得られた化合物

* 13 : 合成例4で得られた化合物

* 14 : 合成例5で得られた化合物

* 15 : 比較例用合成例1で得られた化合物

* 16 : 比較例用合成例2で得られた化合物

* 17 : 比較例用合成例3で得られた化合物

* 18 : ポリオキシアルキレンブロックのエチレンオキシド含有量 (重量%)

表-2 から明らかなように本発明は、起泡力や細い泡の保持力などに優れ、フォーム状態が安定し、収縮の発生などがなく、気泡安定効果にバラツキがなく、ウレタンフォームの製造方法として優れていることがわかる。

【0025】

【発明の効果】 本発明の特定化学構造の界面活性剤をウ

レタンフォームの気泡安定剤で用いることを特徴とするウレタンフォームの製造方法は、起泡力や細い泡の保持力などに優れ、フォーム状態が安定し、収縮、クラックの発生などがなく、気泡安定効果にバラツキがなく、従来品より優れている。